

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



②1 Aktenzeichen: 195 24 362.5
②2 Anmeldetag: 4. 7. 95
②3 Offenlegungstag: 11. 1. 96

⑤1 Int. Cl. 6:
A 61 K 6/02
A 61 K 6/02
C 08 K 7/18
// C 01 B 33/12, C 01 F
7/02, C 01 G 1/02, C 08 J
5/04 (C 08 K 3:36, 9:06,
C 08 L 33:14)

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
04.07.94 JP 152428/94

⑦1 Anmelder:
Tokuyama Corp., Tokuyama, Yamaguchi, JP

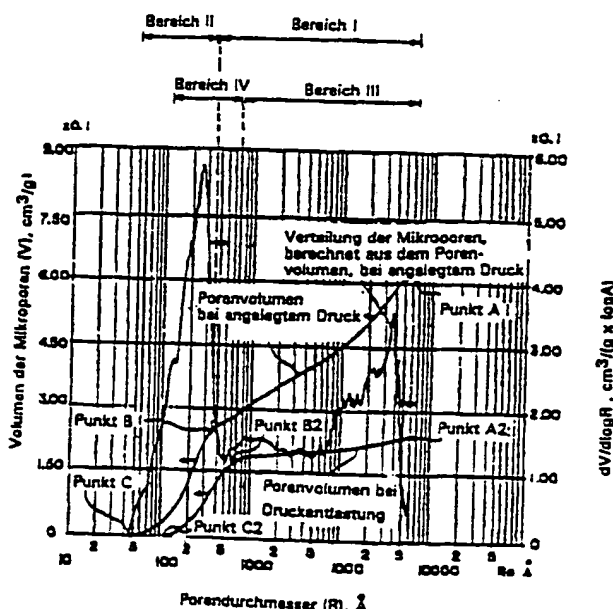
⑦4 Vertreter:
Diehl, Glaeser, Hiltl & Partner, 80639 München

⑦2 Erfinder:
Noritake, Masaki, Tokuyama, Yamaguchi, JP; Yuasa,
Shigeki, Tokuyama, Yamaguchi, JP

⑤4 Anorganische Zusammensetzung

⑤7 Es wird eine anorganische Zusammensetzung (C) beschrieben, die folgendes enthält: (A) 60 bis 99 Gew.-% sphärische anorganische Oxidteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von mehr als 0,1 μm , aber nicht mehr als 1 μm , wobei ein derartiges anorganisches Oxid hauptsächlich aus mindestens einer Metallkomponente und einer Siliciumkomponente, die unter Siliciumdioxid und Bestandteilen der Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems ausgewählt sind, und (B) 40 bis 1 Gew.-% feine anorganische Oxidteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 0,1 μm , wobei dieses anorganische Oxid vorwiegend aus mindestens einer Metallkomponente und einer Siliciumkomponente, die unter pyrogenem Siliciumdioxid, pyrogenem Aluminiumoxid, pyrogenem Zirkoniumoxid, pyrogenem Titanoxid und einem Bestandteil aus den Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems ausgewählt ist, besteht, wobei das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmesser von nicht unter 0,08 μm nicht mehr als 0,1 cm^3 pro g der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt.

Ein die anorganische Zusammensetzung und ein radikalisch polymerisierbares Monomeres enthaltendes Composite-Material weist nach dem Härten eine hervorragende glatte Oberflächenbeschaffenheit auf und ermöglicht ein Polieren innerhalb kurzer Zeit. Im Vergleich mit gehärteten Produkten aus herkömmlichen Composite-Materialien mit ähnlicher glatter Oberfläche, die ebenfalls ...



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine anorganische Zusammensetzung, eine diese anorganische Zusammensetzung enthaltendes Composite-Material und insbesondere ein für dentale Zwecke geeignetes Composite-Material. Insbesondere betrifft die Erfindung Composite-Materialien, die sich zur Bildung eines gehärteten Composite-Produkts für dentale Anwendungszwecke eignen und sich durch Abriebbeständigkeit, glatte Beschaffenheit und mechanische Festigkeit auszeichnen.

Ein Composite-Material, wie ein restauratives Composite-Material für dentale Anwendungszwecke, wird bisher in der Weise eingesetzt, daß ein Photoinitiationskatalysator zu einem flüssigen Acrylester-Monomeren, das vorwiegend aus Bisphenol A-glycidylmethacrylat (Additionsprodukt von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat, nachstehend kurz als Bis-GMA bezeichnet) besteht, gegeben wird, wonach ein anorganischer Füllstoff in großen Mengen zugemischt wird. Dieses Gemisch wird mit dicht in der Mundhöhle ausgehärtet. Ein derartiges restauratives Material wird von den Zahnärzten in großem Umfang eingesetzt, da es im Vergleich zu restaurativen Materialien, die hauptsächlich aus einem Metall bestehen, ein dem natürlichen Zahn nahekommendes Aussehen aufweist.

Derartige restaurative Composite-Materialien für dentale Zwecke lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen. Bei einer Gruppe handelt es sich um dentale restaurative Composite-Materialien mit hervorragender mechanischer Festigkeit und Abriebbeständigkeit, die man durch Einmischen eines relativ großen Anteils einer anorganischen Zusammensetzung mit einem relativ großen Teilchendurchmesser als Füllstoff erhält; vgl. JP-A-197311/1991. Bei der anderen Gruppe handelt es sich um ein dentales restauratives Composite-Material mit einer glatten Oberflächenbeschaffenheit und hoher Abriebbeständigkeit des Zahn-Antagonisten, das man durch Einmischen einer anorganischen Zusammensetzung mit einem relativ kleinen Teilchendurchmesser als Füllstoff erhält. Unter hervorragender Abriebbeständigkeit des Zahn-Antagonisten ist zu verstehen, daß das dentale restaurative Composite-Material, das in die Mundhöhle eingebracht und dort gehärtet wird, beim Zubeißen am Zahn-Antagonisten keinen Abrieb hervorruft.

Jedoch sind die herkömmlichen gehärteten Produkte von restaurativen dentalen Composite-Materialien nicht geeignet, sämtliche vorstehend erwähnten Merkmale, d. h. mechanische Festigkeit, Abriebbeständigkeit, glatte Oberflächenbeschaffenheit und Abriebbeständigkeit des Zahn-Antagonisten, zu erfüllen.

Erfindungsgemäß wurden Untersuchungen mit dentalen restaurativen Composite-Materialien und insbesondere mit anorganischen Zusammensetzungen als Füllstoffen durchgeführt, wobei diese Composite-Materialien sämtliche Anforderungen in bezug auf mechanische Festigkeit, Abriebbeständigkeit, glatte Oberflächenbeschaffenheit und Abriebbeständigkeit des Zahn-Antagonisten erfüllen sollen. Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß der Füllungsanteil einer anorganischen Zusammensetzung im Composite-Material weiter erhöht werden kann und die mechanische Festigkeit des gehärteten Produkts verbessert werden kann, indem man eine anorganische Zusammensetzung verwendet, in der anorganische Oxidteilchen mit Teilchendurchmessern im Submikronbereich und feine anorganische Oxidteilchen mit Teilchendurchmessern von nicht mehr als 0,1 µm vermischt und stark miteinander dispergiert werden. Überraschenderweise wurde ferner festgestellt, daß der Füllungsanteil der anorganischen Zusammensetzung im Composite-Material erhöht und die mechanische Festigkeit des gehärteten Produkts gesteigert werden kann, wenn feine Teilchen von nicht mehr als 0,1 µm, die bisher nicht zur Verbesserung des Füllungsanteils beitrugen, in starkem Maße dispergiert werden, um die speziellen Bedingungen zu erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine anorganische Zusammensetzung (C), die folgendes umfaßt: (A) 60 bis 99 Gew.-% sphärische, d. h. kugelförmige, anorganische Oxidteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von mehr als 0,1 µm, aber nicht mehr als 1 µm und (B) 40 bis 1 Gew.-% feine anorganische Oxidteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 0,1 µm, wobei das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter 0,08 µm nicht größer als 0,1 cm³ pro g der anorganischen Zusammensetzung (C) ist.

Die Erfindung betrifft ferner die vorerwähnte anorganische Zusammensetzung (C), deren Volumen an Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern im Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) nicht mehr als 0,1 cm³ pro g der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt.

Die Erfindung betrifft ferner beliebige der vorerwähnten anorganischen Zusammensetzungen, deren Oberflächen mit einem Silan-Behandlungsmittel behandelt worden sind.

Schließlich betrifft die Erfindung ein Composite-Material mit einem Gehalt an 50 bis 95 Gew.-% entweder der vorerwähnten anorganischen Zusammensetzung oder der vorerwähnten anorganischen Zusammensetzung, deren Oberflächen mit dem Silan-Behandlungsmittel behandelt worden sind, und 50 bis 5 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Monomeren.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Fig. 1 ist ein Diagramm zur Erläuterung der Volumina der Mikroporen und der Verteilung der Porendurchmesser einer in Beispiel 11 verwendeten anorganischen Zusammensetzung, gemessen durch Quecksilber-Porositätmetrie unter Erhöhung des Drucks von Atmosphärendruck bis 203 MPa (1990 kp/cm²) und Senken des Drucks.

Fig. 2 ist eine photographische Aufnahme zur Erläuterung der Teilchenstruktur der in Beispiel 8 verwendeten anorganischen Zusammensetzung.

Fig. 3 ist eine photographische Aufnahme zur Erläuterung der Teilchenstruktur der in Beispiel 8 verwendeten anorganischen Zusammensetzung.

Fig. 4 ist eine photographische Aufnahme zur Erläuterung der Teilchenstruktur der in Beispiel 12 verwendeten anorganischen Zusammensetzung.

ten anorganischen Zusammensetzung.

Fig. 5 ist eine photographische Aufnahme zur Erläuterung der Teilchenstruktur der in Beispiel 12 verwendeten anorganischen Zusammensetzung.

Fig. 6 ist eine photographische Aufnahme zur Erläuterung der Teilchenstruktur der in Vergleichsbeispiel 5 verwendeten anorganischen Zusammensetzung.

5

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Erfindungsgemäß wird das Volumenmittel des Teilchendurchmessers als durchschnittlicher Teilchendurchmesser herangezogen. Eine der Komponenten der erfindungsgemäßen anorganischen Zusammensetzung umfaßt sphärische anorganische Oxidteilchen (A) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von mehr als 0,1 µm, aber nicht größer als 1 µm. Beliebige bekannte sphärische anorganische Oxide können ohne spezielle Beschränkungen eingesetzt werden, vorausgesetzt, daß der durchschnittliche Teilchendurchmesser innerhalb des vorerwähnten Bereiches liegt.

10

Konkrete Beispiele für sphärische anorganische Oxidteilchen (A), die bevorzugt eingesetzt werden, sind amorphes Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid-Bariumoxid, Quarz, Aluminiumoxid und dergl. Es ist auch möglich, Teilchen eines Mischoxids zu verwenden, indem ein Oxid eines Metalls der Gruppe I des Periodensystems in einer geringen Menge in den vorerwähnten anorganischen Oxidteilchen vorliegt, so daß anorganische Oxidteilchen in einer dichten Form erhalten werden können, wenn die anorganischen Oxidteilchen bei hohen Temperaturen gebrannt werden. Für dentale Anwendungszwecke können sphärische Teilchen eines Mischoxids mit einem Gehalt an Siliciumdioxid und Zirkoniumoxid als Hauptbestandteilen vorzugsweise als sphärische anorganische Oxidteilchen (A) eingesetzt werden, da sie röntgenopak sind und die Bildung eines gehärteten Produkts eines Composite-Materials mit hervorragender Abriebbeständigkeit ermöglichen.

15

20

Bei den erfindungsgemäß verwendeten sphärischen anorganischen Oxidteilchen (A) muß es sich nicht notwendigerweise um anorganische Oxidteilchen aus einer einzelnen Gruppe handeln, sondern es kann sich um gemischte Teilchen handeln, die aus zwei oder mehr Gruppen mit unterschiedlichen durchschnittlichen Teilchendurchmessern bestehen, wie es beispielsweise aus JP-B-10603/1991 bekannt ist. In diesem Fall handelt es sich beim durchschnittlichen Teilchendurchmesser um das Volumenmittel des Teilchendurchmessers des Teilchengemisches einer Mehrzahl von Gruppen. In diesem Fall erhält man ferner ein gehärtetes Produkt eines Composite-Materials mit hervorragender Beschaffenheit in bezug auf Abriebbeständigkeit, Glätte und Oberflächenhärte, wobei die Oberflächen leicht poliert werden können, wie es in der vorstehenden Druckschrift beschrieben ist.

25

30

Ogleich es in bezug auf die Verteilung der Teilchendurchmesser des Ausgangspulvers der sphärischen anorganischen Oxidteilchen (A) keine speziellen Beschränkungen gibt, kann die Aufgabe der vorliegenden Erfindung am günstigsten gelöst werden, wenn das Ausgangspulver eine so hervorragende Feinverteilung der Einzelteilchen aufweist, daß der Variationskoeffizient der Verteilung nicht mehr als 0,3 beträgt. Liegt der Variationskoeffizient über 0,3, so kann es häufig zu einer Abnahme der Funktionsfähigkeit des Composite-Materials kommen. Im allgemeinen ist es daher erwünscht, daß der Variationskoeffizient der Verteilung der Teilchendurchmesser nicht mehr als 0,3 beträgt.

35

Selbst wenn der Teilchendurchmesser und der Variationskoeffizient innerhalb der vorerwähnten Bereiche liegen, werden dann, wenn die Teilchenform nicht sphärisch ist, die Wirkungen der Erfindung, wie die glatte Beschaffenheit der Oberfläche des gehärteten Produkts, die Abriebbeständigkeit des Zahn-Antagonisten und die mechanische Festigkeit nicht in ausreichendem Maße erreicht.

40

Die sphärischen anorganischen Oxidteilchen (A) können nach einem beliebigen Verfahren ohne jegliche Beschränkungen hergestellt werden, vorausgesetzt, daß sie die vorstehend genannten Anforderungen in bezug auf Teilchendurchmesser und Form erfüllen. Großtechnisch werden im allgemeinen die sphärischen anorganischen Oxidteilchen durch Hydrolyse eines Metallalkoxids hergestellt. Um die Oberflächenstabilität der anorganischen Oxidteilchen aufrechtzuerhalten, ist es ferner wünschenswert, den Anteil der Silanolgruppen auf den Oberflächen zu verringern. Zu diesem Zweck werden die sphärischen anorganischen Oxidteilchen nach dem Trocknen häufig bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C gebrannt.

45

50

Ein weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen anorganischen Zusammensetzung umfaßt anorganische feine Oxidteilchen (B) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 0,1 µm. Beliebige bekannte anorganische feine Oxidteilchen können ohne jegliche Beschränkungen verwendet werden, vorausgesetzt, daß ihr durchschnittlicher Teilchendurchmesser innerhalb des vorerwähnten Bereiches liegt. Die feinen anorganischen Oxidteilchen müssen nicht notwendigerweise einer einzigen Gruppe angehören, sondern es kann sich um feine Teilchen aus einem Gemisch aus zwei oder mehr unterschiedlichen Gruppen handeln, vorausgesetzt, daß ihr durchschnittlicher Teilchendurchmesser innerhalb des vorerwähnten Bereiches liegt. In diesem Fall handelt es sich beim durchschnittlichen Teilchendurchmesser um das Volumenmittel des Teilchendurchmessers eines Gemisches einer Mehrzahl von Gruppen. Was die Form der Teilchen betrifft, ist es möglich, Teilchen mit sphärischer Form sowie Teilchen mit unbestimmter Form ohne jegliche Beschränkung in bezug auf die Form zu verwenden.

55

60

Konkrete Beispiele für die feinen anorganischen Oxidteilchen (B) mit Teilchendurchmessern innerhalb des vorerwähnten Bereiches sind pyrogenes Siliciumdioxid, pyrogenes Aluminiumoxid, pyrogenes Zirkoniumoxid, pyrogenes Titanoxid, amorphes Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid-Bariumoxid, Quarz, Aluminiumoxid und dergl. Es ist auch möglich, feine Teilchen aus einem Mischoxid zu verwenden, in dem ein Oxid eines Metalls der Gruppe I des Periodensystems in einer geringen Menge in den vorerwähnten feinen anorganischen Oxidteilchen vorhanden ist, so da-man feine anorganische Oxidteilchen in einer dichten Form erhält, wenn die feinen anorganischen Oxidteilchen bei hohen Temperaturen

65

gebrannt werden.

Wenn der durchschnittliche Durchmesser der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) über dem vorerwähnten Bereich liegt, so nimmt das Mischungsverhältnis der anorganischen Zusammensetzung im Composite-Material ab, wenn sie in ein radikalisch polymerisierbares Monomeres zusammen mit den sphärischen anorganischen Oxidteilchen (A) eingemischt werden. Wenn somit dieses Composite-Material polymerisiert und gehärtet wird, so werden die glatte Beschaffenheit der Oberfläche des polymerisierten und gehärteten Produkts, die Abriebbeständigkeit und die mechanische Festigkeit nicht in ausreichendem Maße erzielt.

In der erfindungsgemäßen anorganischen Zusammensetzung ist es erforderlich, daß die sphärischen anorganischen Oxidteilchen (A) in einem Anteil von 60 bis 99 Gew.-% [m] und die anorganischen feinen Oxidteilchen (B) in einem Anteil von 40 bis 1 Gew.-% [n] in einem Verhältnis von $m + n = 100$ vermischt werden. Vorzugsweise werden die sphärischen anorganischen Oxidteilchen (A) in einem Anteil von 70 bis 90 Gew.-% und die feinen anorganischen Oxidteilchen (B) in einem Anteil von 30 bis 10 Gew.-% miteinander vermischt.

Liegt das Mischungsverhältnis nicht innerhalb des vorerwähnten Bereiches, so wird die Wirkung der Erfindung nur in geringem Umfang erreicht. Dies bedeutet, daß dann, wenn m kleiner als 60 Gew.-% ist, n größer als 40 Gew.-% wird und das mit dem radikalisch polymerisierbaren Monomeren vermischte Composite-Material nach der Polymerisation und Härtung an mechanischer Festigkeit verliert. Umgekehrt nimmt auch dann, wenn m nicht unter 99 Gew.-% liegt, das Mischungsverhältnis der anorganischen Zusammensetzung im Composite-Material ab, so daß die Wirkungen der vorliegenden Erfindung, wie glatte Beschaffenheit auf der Oberfläche des polymerisierten und gehärteten Produkts, Abriebbeständigkeit und mechanische Festigkeit nicht in ausreichendem Umfang erreicht werden.

Die wichtigste Bedingung für die vorliegende Erfindung besteht darin, daß das Volumen der Mikroporen aufgrund der stark aggregierten Teilchen mit Mikroporendurchmessern von nicht unter $0,08 \mu\text{m}$ nicht mehr als $0,1 \text{ cm}^3$ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt.

Die Mikroporendurchmesser und die Mikroporen aufgrund der stark aggregierten Teilchen lassen sich durch Quecksilber- porosimetrie messen. Die Quecksilber- porosimetrie beruht auf dem Prinzip, daß eine Flüssigkeit mit einer relativ großen Oberflächenspannung in Mikroporen mit bestimmten Mikroporendurchmessern je nach dem Druck eindringt, wobei es möglich ist, die Verteilung der Mikroporen im Pulver oder im porösen Material zu messen, indem man allmählich den auf das die Probe umgebende Quecksilber ausgeübten Druck erhöht. Die Messung kann mit einem handelsüblichen Quecksilber- porosimeter durchgeführt werden.

In der vorliegenden Erfindung beziehen sich die Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen auf solche Mikroporen, die unter den Teilchen, aber nicht innerhalb der porösen Teilchen vorliegen. Die Verteilung der Mikroporen wird üblicherweise durch Erhöhen des Drucks auf nicht weniger als 100 MPa gemessen. Dabei kollabieren Mikroteilchen aufgrund von schwach aggregierten Teilchen bei Infiltration von Quecksilber mit hohem Druck, und dabei wird festgestellt, daß die Mikroporen verschwunden sind, da bei Druckverringering kein Quecksilber aus den Mikroporen ausgetrieben wird. Bezüglich der Verteilung von Mikroporen bei Anlegen des Drucks der Quecksilber- porosimetrie werden solche Mikroporen, die bei Druckverringering verschwinden, als Mikroporen bezeichnet, die auf schwach aggregierte Teilchen zurückzuführen sind. Umgekehrt werden dann, wenn die Teilchen dicht und nicht-porös sind, die Mikroporen, die auch bei einer Druckverringering nicht verschwinden, als Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen bezeichnet.

Dabei kann die Tatsache, daß die Teilchen dicht und keine wesentliche poröse Beschaffenheit aufweisen, dadurch beurteilt werden, indem man feststellt, ob die Oberfläche der Probe in Übereinstimmung mit der Oberfläche, die aus den durch Rasterelektronenmikroskopie ermittelten Teilchendurchmessern berechnet worden ist, steht. In diesem Fall kann die Oberfläche nach dem BET-Verfahren gemessen werden, jedoch ist es auch möglich, die Oberfläche heranzuziehen, die bei der Messung der Verteilung der Mikroporen erhalten worden ist. Im allgemeinen wird festgestellt, daß bei Druckverringering die maximale Position von Mikroporen sich zur Seite von großen Durchmessern von der Position, wenn Druck angelegt wird, verschiebt, was auf einen durch die Porenoberflächen hervorgerufenen Druckverlust zurückzuführen ist. Jedoch läßt sich eine Korrelation von Peaks bei Anlegen von Druck und bei Druckverringering leicht ableiten, indem man sich auf die Form der Peaks, auf das Volumen von Mikroporen und auf empirische Regeln in bezug zum Verschiebungsbetrag bei Druckverringering bezieht. Die hier erwähnten empirischen Regeln beziehen sich darauf, daß Mikroporen von weniger als etwa $0,1 \mu\text{m}$ als Mikroporen mit der etwa 2- bis 3fachen Größe und Mikroporen von mehr als etwa $0,1 \mu\text{m}$ als Mikroporen mit der etwa 3- bis 5fachen Größe beobachtet werden, wenn der Druck verringert wird. Erfindungsgemäß handelt es sich bei den Mikroporendurchmessern um die Durchmesser bei Anlegen von Druck, deren Werte zuverlässig sind. Das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen und das Verschwinden von Peaks werden aufgrund der Ergebnisse der Messung bei Druckverringering beurteilt.

Wenn es erwünscht ist, ein gehärtetes Produkt aus einem Composite-Material mit einem Gehalt an einer anorganischen Zusammensetzung und einem radikalisch polymerisierbaren Monomeren zu erhalten, das eine glatte Oberflächenbeschaffenheit aufweist und dessen Oberfläche leicht poliert werden kann, ist es bekannt, eine anorganische Zusammensetzung mit kleinen Teilchendurchmessern zu verwenden. Bei Verwendung einer anorganischen Zusammensetzung mit kleinen Teilchendurchmessern sind jedoch die aggregierten Teilchen nur wenig dispergiert, so daß das gehärtete Produkt aus dem Composite-Material an mechanischer Festigkeit verliert. In einem derartigen Fall kann die mechanische Festigkeit des gehärteten Produkts in wirksamer Weise verbessert werden, indem man die Aggregation unter den Teilchen der anorganischen Zusammensetzung verringert und dem Dispersionszustand verstärkt. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß bei Verwendung einer anorganischen Zusammensetzung mit Teilchendurchmessern von $1 \mu\text{m}$ oder mehr, deren Aggregate leicht dispergiert werden können, man ein gehärtetes Produkt aus einem Composite-Material mit hervorragender mechanischer Festigkeit erhält, obgleich das Füllungsverhältnis gleich ist. Wenn die Aggregate leicht dispergier-

bar sind, ist es ferner bekannt, daß man ein gehärtetes Produkt aus einem Composite-Material mit hervorragender mechanischer Festigkeit erhält, indem man eine anorganische Zusammensetzung mit geringen Teilchendurchmessern verwendet. Erfindungsgemäß wurden Untersuchungen mit dem Bestreben durchgeführt, Aggregationen zu verringern, die eine Ursache der Verminderung der mechanischen Festigkeit des gehärteten Produkts aus dem Composite-Material sind, wenn eine anorganische Zusammensetzung mit kleinen Teilchendurchmessern bei Anwendung der vorerwähnten Quecksilber-Pososimetrie verwendet wird. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, daß man ein gehärtetes Produkt aus einem Composite-Material mit hervorragender mechanischer Festigkeit erhalten kann, wenn das Volumen der Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Mikroporendurchmessern von nicht weniger als $0,08 \mu\text{m}$ nicht mehr als $0,1 \text{ cm}^3$ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung beträgt. Obgleich es noch nicht geklärt ist, kommen folgende Gründe hierfür in Betracht. Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen kollabieren selbst bei Infiltration von Quecksilber mit hohem Druck nicht und liegen in stark aggregierten Teilchen vor. Dies bedeutet, daß Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen eng verwandt mit einer Aggregation unter den Teilchen sind, die eine Ursache für die Verringerung der mechanischen Festigkeit des gehärteten Produktes aus dem Composite-Material ist. Eine Verringerung der Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen macht es möglich, den Faktor, der die mechanische Festigkeit des gehärteten Produkts aus dem Composite-Material beeinträchtigt, zu verkleinern. Es stellt einen idealen Zustand dar, wenn die Mikroporen aufgrund stark aggregierter Teilchen vollständig beseitigt werden können. Obgleich es nicht möglich ist, Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen vollständig zu beseitigen, kann jedoch die mechanische Festigkeit des gehärteten Produkts aus dem Composite-Material im Vergleich zum Stand der Technik in eindrucksvoller Weise verbessert werden, wenn das Volumen der Mikroporen auf ein bestimmtes Niveau verringert wird. Ferner wird angenommen, daß die mechanische Festigkeit des gehärteten Produkts aus dem Composite-Material in wirksamer Weise verbessert werden kann, wenn Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen vermindert werden, wobei Mikroporen mit relativ großen Porendurchmessern als Zerstörungsursache wirken. Mit anderen Worten, es wird angenommen, daß Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit relativ kleinen Teilchendurchmessern von nicht mehr als $0,08 \mu\text{m}$ nur geringfügig als Faktor der Verringerung der mechanischen Festigkeit des gehärteten Produkts aus dem Composite-Material beitragen.

Fig. 1 erläutert die Meßergebnisse einer bestimmten anorganischen Zusammensetzung (C), die auf Quecksilber-Pososimetrie beruhen. Nachstehend wird die Erfindung auf der Grundlage dieses Diagramms analysiert.

Wie in Fig. 1 gezeigt, ist die Änderung des Volumens von Mikroporen bei angelegtem Druck unterteilt in einen Bereich I (Punkt A1 bis Punkt B1), in dem die Porendurchmesser groß und die Mikroporen breit verteilt sind, und einen Bereich II (Punkt B1 bis C1), in dem die Porendurchmesser klein und die Mikroporen eng verteilt sind. In ähnlicher Weise ist eine Volumenänderung von Mikroporen bei Druckverringerung unterteilt in einen Bereich III (Punkt A2 bis Punkt B2) und einen Bereich IV (Punkt B2 bis C2). Aus den Formen der Peaks, den Volumina der Mikroporen und dem Verschiebungsbetrag bei Druckverringerung ergibt sich, daß der Bereich I in Korrelation zum Bereich III steht und der Bereich II in Korrelation zum Bereich IV steht. Das Mikroporenvolumen von etwa $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Differenz des Mikroporenvolumens zwischen Punkt A1 und Punkt B1; das Mikroporenvolumen wird anschließend auf die gleiche Weise gefunden) im Bereich I, in dem der Druck I angelegt ist, wird fast auf $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ im Bereich III, in dem der Druck vermindert ist, verringert. Es ist daher verständlich, daß Mikroporen im Bereich I zwar hauptsächlich auf schwach aggregierte Teilchen zurückzuführen sind, daß aber Mikroporen aufgrund einiger stark aggregierter Teilchen mit Porendurchmessern von nicht weniger als $0,08 \mu\text{m}$ in einer Menge von nicht mehr als $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ vorliegen, wobei dieses Volumen kleiner als im Bereich III ist. Demgemäß erfüllt die in Fig. 1 gemessene Probe die Bedingung, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht weniger als $0,08 \mu\text{m}$ in der anorganischen Zusammensetzung (C) nicht größer als $0,1 \text{ cm}^3$ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) sein darf. Ferner ist ersichtlich, daß die im Bereich II auftretenden Mikroporen im Bereich IV fast überhaupt nicht verschwinden, was zeigt, daß sie auf stark aggregierte Teilchen zurückzuführen sind.

Wenn das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht weniger als $0,08 \mu\text{m}$ in der anorganischen Zusammensetzung (C) nicht kleiner als $0,1 \text{ cm}^3$ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung ist, werden die Wirkungen der Erfindung nicht in ausreichendem Umfang erzielt. Wenn ein Composite-Material aus einem radikalisch polymerisierbaren Monomeren und der anorganischen Zusammensetzung (C) hergestellt wird, ergibt sich insbesondere im Produkt nach der Polymerisation und Härtung eine beeinträchtigte mechanische Festigkeit.

In der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt ferner das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern im Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe der durchschnittlichen Teilchendurchmesser der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) nicht mehr als $0,1 \text{ cm}^3$ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C), zusätzlich zu der Tatsache, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter $0,08 \mu\text{m}$ in der anorganischen Zusammensetzung (C) nicht mehr als $0,1 \text{ cm}^3$ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt. In diesem Fall treten weiter verbesserte Wirkungen auf, insbesondere in bezug auf die mechanische Festigkeit nach der Polymerisation und Härtung des Composite-Materials. Obgleich es nicht geklärt ist, wird nachstehend ein möglicher Grund hierfür angegeben. Im allgemeinen erscheint ein Peak im Porendurchmesser aufgrund der primären Aggregation des Pulvers mit einer relativ engen Teilchengrößenverteilung im Bereich des etwa 0,1- bis 0,8fachen des durchschnittlichen Teilchendurchmessers unabhängig von der Festigkeit der Aggregation. Achtet man auf ein Ausgangspulver mit kleinem Teilchendurchmesser, wird die Aggregation geringfügig dispergiert und es lassen sich leicht Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen feststellen.

In einem derartigen Fall wird aus der Tatsache, daß praktisch keine Mikroporen mit einem Porendurchmesser in einem Bereich des etwa 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers vorliegen,

geschlossen, daß das Ausgangspulver vollständig dispergiert und vollständig mit den übrigen Ausgangspulvern mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern vermischt worden ist. Wird die anorganische Zusammensetzung als Füllstoff verwendet, so kann der Dispersions- und Mischzustand des Füllstoffs eine sehr wichtige Rolle im Hinblick auf die Erhöhung der Festigkeit des gehärteten Produkts aus dem Composite-Material spielen.

Nachstehend werden die Meßergebnisse unter Bezugnahme auf Fig. 1 konkret beschrieben. Zunächst wird als erstes Beispiel angenommen, daß Fig. 1 als Meßergebnis der anorganischen Zusammensetzung (C) erhalten worden ist, die sphärische anorganische Oxidteilchen (A) mit einem Durchmesser von 0,52 µm und feine anorganische Oxidteilchen (B) mit einem Durchmesser von 0,08 µm umfaßt. Die Porendurchmesser im Bereich des 0,1- bis 0,8fachen des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) betragen 0,008 bis 0,064 µm. Das Volumen von Mikroporen in diesem Bereich besetzt das Gesamtvolumen von Mikroporen im Bereich II und etwa 1/7 des Volumens von Mikroporen im Bereich I. Es wird somit angenommen, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Durchmessern von 0,008 bis 0,064 µm aus dem Gesamtvolumen der Mikroporen im Bereich IV und etwa 1/7 des Volumens von Mikroporen im Bereich III besteht und 0,18 cm³ pro Gramm beträgt. Dieses erste Beispiel genügt nicht der Bedingung, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern im Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) nicht mehr als 0,1 cm³ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C), gemessen durch Quecksilber-Porosimetrie, betragen darf, wie es erfindungsgemäß vorgesehen ist.

Als zweites Beispiel wird nunmehr angenommen, daß Fig. 1 als Ergebnis der Messung der anorganischen Zusammensetzung (C) erhalten worden ist, die sphärische anorganische Oxidteilchen (A) mit einem Durchmesser von 0,52 µm und feine anorganische Oxidteilchen (B) mit einem Durchmesser von 0,015 µm umfaßt. Die Porendurchmesser in einem Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) betragen 0,0015 bis 0,012 µm und das Volumen der Mikroporen in diesem Bereich besetzt etwa 1/5 des Volumens von Mikroporen im Bereich II. Es wird daher angenommen, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Durchmessern in diesem Bereich etwa 1/5 des Volumens von Mikroporen im Bereich IV beträgt und 0,03 cm³ pro Gramm ausmacht. Daher genügt dieses zweite Beispiel der Bedingung, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern in einem Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) nicht mehr als 0,1 cm³ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt, was erfindungsgemäß vorgesehen ist.

In der Praxis zeigt Fig. 1 die Ergebnisse der Messung einer anorganischen Zusammensetzung (C), die sphärische anorganische Oxidteilchen (A) mit einem Teilchendurchmesser von 0,52 µm und feine anorganische Oxidteilchen (B), bei denen es sich um ein Gemisch aus feinen Teilchen des vorerwähnten ersten Beispiels und feinen Teilchen des vorerwähnten zweiten Beispiels in gleichen Mengen auf Gewichtsbasis handelt, umfaßt. Daher beträgt der durchschnittliche Teilchendurchmesser der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) 0,048 µm. Die Porendurchmesser im Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des vorstehenden Durchmessers betragen 0,0048 bis 0,038 µm. Es ist offensichtlich, daß das Volumen von Mikroporen in diesem Bereich das gesamte Volumen der Mikroporen im Bereich II und etwa 1/25 des Volumens der Mikroporen im Bereich I besetzt. Es wird daher angenommen, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern im vorerwähnten Bereich aus dem Gesamtvolumen von Mikroporen im Bereich IV und etwa 1/25 des Volumens von Mikroporen im Bereich III besteht und 0,17 cm³ pro Gramm beträgt. Daher genügt das in der Praxis gemessene Beispiel, das in Fig. 1 dargestellt ist, nicht der Bedingung, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern im Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) nicht mehr als 0,1 cm³ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt.

In der anorganischen Zusammensetzung (C) können ferner der Fließindex α , der Adhäsionskraftindex $1/b$ und die endgültige Anstich-Schüttdichte (tapping bulk density) d (g/cm³) als Faktoren angesehen werden, die die Eigenschaften der Zusammensetzung widerspiegeln. Durch Messen der Anzahl an Anstichvorgängen (taps) N , der Anzahl an Anstichvorgängen/Verringerung des Schüttvolumens N/C , lassen sich diese Faktoren aus der folgenden Kawakita-Formel bestimmen:

$$(N/C) = (1/\alpha b) + (1/\alpha)N$$

JP-A-1605/1994 beschreibt ein Siliciumdioxidpulver mit guten Dispersionseigenschaften, einem Fließindex α von nicht mehr als 0,4, einem Adhäsionskraftindex $1/b$ von nicht unter 10 und einer endgültigen Anstich-Schüttdichte d von nicht unter 0,6. Wird die erfindungsgemäße anorganische Zusammensetzung (C) unter Verwendung dieser Faktoren charakterisiert, so ergeben sich ein Fließindex α von nicht mehr als 0,37, ein Adhäsionskraftindex $1/b$ von weniger als 10 und eine endgültige Anstich-Schüttdichte d nicht unter 1,0. Es handelt sich somit um günstige Eigenschaften.

Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung der anorganischen Zusammensetzung (C), in der das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter 0,08 µm nicht mehr als 0,1 cm³ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt und bei der das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern im Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) nicht mehr als 0,1 cm³ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt, gibt es keine speziellen Beschränkungen. Im allgemeinen können beliebige Verfahren angewandt werden, die es ermöglichen, das aggregierte Pulver in ausreichendem Maße zu dispergieren und zu vermischen.

Eine konkrete Vorrichtung zur Durchführung des Dispergier- und Mischvorgangs besteht beispielsweise in

einer Emulgier- und Dispergiervorrichtung, die unter extrem hohem Druck einen schockartigen Vorgang auslöst, einem "Nanomizer", einer Homogenisiervorrichtung und dergl. Durch Wahl der Probenmenge, der Konzentration, der Verarbeitungszeit und dergl., die für die jeweiligen Vorrichtungen geeignet sind, ist es möglich, eine erwünschte Verteilung von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen zu erzielen. Das Dispergieren und Mischen der anorganischen Zusammensetzung findet auch zum Zeitpunkt des Mischens mit einem radikalisch polymerisierbaren Monomeren statt. In diesem Fall kann die Verteilung von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen in der anorganischen Zusammensetzung gemessen werden, indem man den flüssigen Anteil unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels extrahiert und entfernt oder indem man organische Materialien in Wasserstoff auf relativ niedrige Temperaturen von 300 bis 600°C erwärmt, zersetzt und entfernt, wobei bei dieser Temperatur die anorganische Zusammensetzung keiner Sinterung oder Aggregation unterliegt und kein Kohlerückstand gebildet wird. Allerdings kann sich die Messung schwierig gestalten, was auf die Anwendung des Prinzips der Messung der Verteilung von Mikroporen auf das Pulver oder auf das poröse Material zurückzuführen ist. Umgekehrt ist es auch möglich, einen optimalen Mischzustand der anorganischen Zusammensetzung und des radikalisch polymerisierbaren Monomeren zu bestimmen, indem man die Verteilung von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen in der anorganischen Zusammensetzung mißt, nachdem die organischen Materialien durch das vorerwähnte Verfahren entfernt worden sind.

Die erfindungsgemäße anorganische Zusammensetzung (C) wird üblicherweise mit dem radikalisch polymerisierbaren Monomeren in der naturgegebenen Form oder nach Behandlung der Oberflächen mit einem Silan-Behandlungsmittel vermischt, wodurch man ein Composite-Material erhält, das zum Zeitpunkt der Verwendung polymerisiert und gehärtet werden kann.

Beliebige bekannte Silan-Behandlungsmittel können ohne jegliche Einschränkung zur Behandlung der Oberflächen eingesetzt werden. Zu bevorzugten Beispielen für das Silan-Behandlungsmittel gehören γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Hexamethyldisilazon und dergl. Die Menge der mit dem Silan-Behandlungsmittel behandelten anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt üblicherweise 0,1 bis 30 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des anorganischen Oxids. Bei der Behandlung der Oberflächen wird das Silan-Behandlungsmittel üblicherweise in einem Lösungsmittel, wie Wasser, Ethylalkohol oder Methylenchlorid, gelöst, und die anorganische Zusammensetzung wird in dieser Lösung behandelt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt.

Erfindungsgemäß muß das Composite-Material die anorganische Zusammensetzung (C) in einer Menge von 50 bis 95 Gew.-% enthalten, um das Ziel der Erfindung zu erreichen. Liegt der Anteil der anorganischen Zusammensetzung (C) unter 50 Gew.-%, so zeigt das Composite-Material nach der Härtung eine unzureichende mechanische Festigkeit und unterliegt außerdem während der Polymerisation einer starken Kontraktion, so daß es nicht als restauratives Composite-Material für dentale Zwecke eingesetzt werden kann. Liegt der Anteil der anorganischen Zusammensetzung (C) über 95 Gew.-%, so nimmt andererseits die mechanische Festigkeit aufgrund der Anwesenheit von Bläschen ab und die glatte Beschaffenheit der Oberfläche wird beeinträchtigt.

Hinsichtlich des radikalisch polymerisierbaren Monomeren im Composite-Material gibt es keine speziellen Beschränkungen. Es können beliebige Monomere verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie radikalisch polymerisierbar sind. Beliebige bekannte Monomere, die bisher allgemein für dentale restaurative Zwecke eingesetzt worden sind, können verwendet werden. Ein besonders repräsentatives Beispiel ist ein radikalisch polymerisierbarer monomerer Acrylester mit einer Acrylgruppe und/oder einer Methacrylgruppe.

Bevorzugte Beispiele sind:

Bisphenol A-diglycidymethacrylat (nachstehend als bis-GMA bezeichnet),

Methylmethacrylat,

Bismethacrylethoxyphenylpropan (nachstehend als D-2-6E bezeichnet),

Triethylenglykoldimethacrylat (nachstehend als 3G bezeichnet),

Tetramethyloltriacyrlat,

Tetramethylolmethantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat und dergl.

Vorzugsweise kann auch ein radikalisch polymerisierbares Monomeres mit einer Urethanstruktur verwendet werden. Diese radikalisch polymerisierbaren Monomeren sind für dentale Anwendungszwecke bekannt und können je nach den Erfordernissen allein oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Vorzugsweise betrifft die vorliegende Erfindung eine anorganische Zusammensetzung (C), die folgendes enthält: (A) 70 bis 90 Gew.-% sphärische anorganische Oxidteilchen, die vorwiegend aus Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von mehr als 0,1 μm , aber nicht mehr als 1 μm bestehen, und (B) 30 bis 10 Gew.-% feine anorganische Oxidteilchen, die vorwiegend aus mindestens einer Art eines anorganischen Oxids, das aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid und Siliciumdioxid-Titanoxid ausgewählt ist und einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 0,1 μm aufweist, bestehen, wobei das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter 0,08 μm nicht mehr als 0,1 cm^3 pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt. Nach der Härtung weist das Composite-Material, das die vorerwähnte anorganische Zusammensetzung enthält, eine hervorragende Beschaffenheit in bezug auf glatte Oberfläche, Abriebbeständigkeit und mechanische Festigkeit auf.

Hinsichtlich des radikalischen Polymerisationskatalysators, der erfindungsgemäß verwendet wird, gibt es keine speziellen Beschränkungen. Es können beliebige bekannte Radikalbildner ohne Beschränkungen eingesetzt werden.

Beispielsweise können unter Erzielung günstiger Ergebnisse organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid und tert.-Butylperoxybenzoat, Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril und dergl., und organische Verbindungen, wie Tributylborat, verwendet werden.

Die Polymerisation kann auch bei Normaltemperatur unter kombinierter Verwendung der vorerwähnten anorganischen Peroxide und einer Aminverbindung durchgeführt werden. Beispiele für derartige Aminverbin-

dungen sind sekundäre und tertiäre Amine, bei denen die Aminogruppe an eine Arylgruppe gebunden ist. Damit läßt sich die Härtung fördern.

Bevorzugte Beispiele hierfür sind N,N'-Dimethyl-p-toluidin, N,N'-Dimethylanilin, N'- β -Hydroxyethylanilin und dergl.

5 Als radikalischer Polymerisationskatalysator kann ferner vorteilhafterweise ein Photosensibilisator verwendet werden, der bei Bestrahlung mit Licht Radikale erzeugt. Dadurch läßt sich die Festigkeit des gehärteten Produkts aus dem Composite-Material verbessern.

10 Beispiele für Photosensibilisatoren für UV-Strahlen sind Benzoin, Benzoinmethylether, Acetoin, Benzophenon und dergl. Ein Photosensibilisator, der die Polymerisation bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht einleitet, wird bevorzugt, da dann nicht die Anwendung von UV-Strahlen, die für den menschlichen Körper schädlich sind, erforderlich ist. Beispiele hierfür sind α -Diketone, wie Benzil, Campherchinon, α -Naphthyl und dergl., und α -Aminoacetophenone, wie 2-Benzildimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on, 2-Benzildiethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-pentan-1-on und dergl.

15 Ferner ist es erwünscht, den vorerwähnten Photosensibilisator in Kombination mit einem Photopolymerisationspromotor zu verwenden. Beispiele für Photopolymerisationspromotoren sind tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylanilin, p-Dimethylaminobenzaldehyd, p-Dimethylaminoacetophenon, p-Dimethylaminobenzoesäure und dergl., und Barbitursäuren, wie 5-Butylbarbiturat, 1-Benzil-5-phenylbarbiturat und dergl. Von diesen Photopolymerisationspromotoren können eine Art oder zwei Arten in Kombination miteinander verwendet werden.

20 Das erfindungsgemäße Composite-Material, in dem das anorganische Oxid und das radikalisch polymerisierbare Monomere in einem speziellen Zustand vermischt sind, weist nach der Härtung eine hervorragende glatte Oberflächenbeschaffenheit auf und gestattet ein Polieren der Oberfläche innerhalb kurzer Zeitspannen. Im Vergleich zu gehärteten Produkten aus herkömmlichen Composite-Materialien mit ähnlicher glatter Oberfläche, bei denen ebenfalls die Oberfläche leicht poliert werden kann, weist das gehärtete Produkt aus dem erfindungsgemäßen Composite-Material eine beachtlich verbesserte Biegefestigkeit, Druckfestigkeit, Oberflächenhärte und Abriebbeständigkeit auf, die bisher nicht erzielt werden konnten. Ferner verursacht das gehärtete 25 Produkt aus dem erfindungsgemäßen Composite-Material nur einen sehr geringen Abrieb am Zahn-Antagonisten, der in letzter Zeit zu einem klinischen Problem geworden ist. Das erfindungsgemäße Material ermöglicht die Bereitstellung eines restaurativen dentalen Composite-Materials, das die darin gestellten Erwartungen übertrifft.

30 Beispiele

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben. Die Methoden, die zum Messen verschiedener Eigenschaften (Teilchendurchmesser, Variationskoeffizient der Verteilung der Teilchendurchmesser, Verteilung von Mikroporen) von anorganischen Zusammensetzungen mit einem Gehalt an anorganischen Oxiden in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen, zur Herstellung und zur Härtung von Pasten aus Composite-Materialien sowie zur Messung von physikalischen Eigenschaften (Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Abriebtiefe mit einer Zahnbürste, Oberflächenrauigkeit, Oberflächenhärte) von Composite-Materialien nach dem Härten herangezogen werden, sind nachstehend zusammengestellt.

40 (1) Teilchendurchmesser und Variationskoeffizient des Teilchendurchmessers

Das Pulver wurde unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (nachstehend als SEM bezeichnet) photographiert. Die Anzahl der Teilchen und die festgestellten Teilchendurchmesser innerhalb eines Einheitsbe- 45 trachtungsfelds der photographischen Aufnahme wurden ermittelt. Das Volumenmittel des Durchmessers von Teilchen des Ausgangspulvers wurde gemäß der nachstehend angegebenen Gleichung ermittelt und als durchschnittlicher Teilchendurchmesser angegeben. Ferner wurde der Variationskoeffizient der Teilchendurchmesser berechnet.

50 Im Fall eines Gemisches aus zwei oder mehr Gruppen mit unterschiedlichen durchschnittlichen Teilchendurchmessern wurde das Volumenmittel des Teilchendurchmessers durch Addition- und Mittelwertbildung der durchschnittlichen Teilchendurchmesser und der Zugabemengen der einzelnen Gruppen berechnet.

Durchschnittlicher Teilchendurchmesser: $\bar{X} = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=1}^n X_i^3}{n}}$ (Volumenmittel des Durchmessers)

Variationskoeffizient: $\frac{\sigma_{a-1}}{\bar{Y}}$

$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$ (Zahlenmittel des Durchmessers)

$\sigma_{a-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{Y})^2}{n-1}}$

Darin bedeuten n die Anzahl der betrachteten Teilchen und X_i den Durchmesser des i-Teilchens.

(2) Durchmesser von Mikroporen und Verteilung von Mikroporen

Etwa 0,2 g Pulver mit einer in ausreichendem Maße getrockneten anorganischen Zusammensetzung wurden unter Verwendung eines Quecksilber- Porosimeters (Porosimeter 2000, Produkt der Fa. Carlo Erba Co.) einer Messung seines Porendurchmessers und der Verteilung von Mikroporen unterzogen.

(3) Spezifische Oberfläche

Die Messung erfolgte unter Verwendung des Geräts Flowsobe II-2300 der Fa. Micrometrics Co. Das Meßprinzip beruhte auf dem BET-Verfahren.

(4) Herstellung einer Paste aus einem Composite-Material und Härtung

Zunächst wurden die Oberflächen der anorganischen Zusammensetzung mit γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan behandelt. Ferner wurde ein Matrix-Monomeres durch Zugabe eines Photohärtungskatalysators und eines Polymerisationspromotors in vorbestimmten Mengen zum Vinyl-Monomeren hergestellt. Die vorerwähnte anorganische Zusammensetzung und das Matrix-Monomere wurden in einen Achtmörser gegeben und an einem dunklen Ort in ausreichendem Maße geknetet, wodurch man eine Paste eines homogenen Composite-Materials erhielt.

Die vorstehende Paste des Composite-Materials wurde in eine für die Art der Messung geeignete Form gegossen, durch Bestrahlung mit Licht in ausreichendem Maße gehärtet, aus der Form entnommen, 24 Stunden in Wasser von 37°C getaucht und sodann als Probestück eingesetzt.

(5) Druckfestigkeit

Ein zylindrisches Teststück von 6 mm Durchmesser und 12 mm Höhe wurde auf ein Testgerät (Autograph 5000D der Fa. Shimazu Mfg. Co.) aufgesetzt und einer Messung seiner Druckfestigkeit mit einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 10 mm/min unterzogen.

(6) Dreipunkt-Biegefestigkeit

Ein quadratisch-zylindrisches Teststück der Abmessungen $2 \times 2 \times 25$ mm wurde auf ein Testgerät (Autograph 5000D, Produkt der Fa. Shimazu Mfg. Co.) aufgesetzt und einer Messung seiner Dreipunkt-Biegefestigkeit mit einer Querkopfgeschwindigkeit von 0,5 mm/min unterzogen.

(7) Abriebtiefe, Oberflächenrauigkeit und Tiefe des Abriebs des Zahn-Antagonisten

Die Bodenfläche eines zylindrischen Probestücks von 6 mm Durchmesser und 6 mm Höhe wurde auf die flache Oberfläche von Rinderzahnschmelz mit einer Belastung von 100 g aufgedrückt und unter Aufgießen von Wasser mit 37°C 10 000 mal gedreht, so daß ein Abrieb entstand. Die Abriebtiefe wurde ermittelt, indem man das Gewicht des Abriebs durch die Dichte des Composite-Harzes dividierte. Was die Oberflächenrauigkeit betrifft, wurde eine durchschnittliche Rauigkeit aus 10 Punkten unter Verwendung eines Oberflächenrauig-

keits-Meßgeräts (Surfcom 570A, Produkt der Fa. Tokyo Seimitsu Co.) bestimmt. Die Tiefe des Abriebs des Zahn-Antagonisten wurde durch Messen einer Stufe an der flachen Oberfläche des Rinderzahnschmelzes unter Verwendung des Oberflächenrauigkeits-Meßgeräts gemessen.

Herstellungsbeispiel 1

Herstellung von sphärischen Siliciumdioxidteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,6 μm

Tetraethylsilicat (Handelsbezeichnung: Ethyl Silicate 28, Produkt der Fa. Colcoat Co., Ltd.) wurde in einer Menge von 10 g unter Rühren zu einer ammoniakalischen Alkohollösung aus 400 g Methylalkohol und 100 g 25% Ammoniakwasser in einem mit einem Rührer ausgerüsteten, 3 Liter fassenden Glasbehälter gegeben. Nach 30-minütigem Rühren wurden gleichzeitig und tropfenweise 2000 g Tetraethylsilicat und 640 g 25% Ammoniakwasser innerhalb von 4 Stunden zugegeben, wobei die Lösungstemperatur im Reaktionsgefäß auf 30° C gehalten wurde. Nach der Umsetzung wurde das Lösungsmittel von der weißen trüben Lösung im Gefäß abdestilliert. Anschließend wurde getrocknet und 1 Stunde bei 1000° C gebrannt. Man erhielt Siliciumdioxidteilchen (A-1). Die Siliciumdioxidteilchen wiesen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,62 μm , eine echte sphärische Form und einen Variationskoeffizienten des Teilchendurchmessers von 0,05 auf. Die spezifische Oberfläche betrug 4,5 m^2/g , gemessen nach dem BET-Verfahren, was nahezu in Übereinstimmung mit der Oberfläche von 4,4 m^2/g stand, die aus dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser berechnet wurde, woraus man schloß, daß in den Teilchen keine Mikroporen vorhanden waren.

Beispiele 2 bis 4

Herstellung von sphärischen Siliciumdioxidteilchen

Siliciumdioxidteilchen wurden auf die gleiche Weise wie im Herstellungsbeispiel 1 unter Verwendung des gleichen Behälters wie in Herstellungsbeispiel 1 erhalten, wobei man aber die Zusammensetzung der ursprünglichen ammoniakalischen Alkohollösung und die Menge des Ammoniakwassers, die eingetropft wurde, gemäß den Angaben in Tabelle 1 veränderte. Die einzelnen Siliciumdioxidteilchen besaßen eine echte sphärische Form. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser, der Variationskoeffizient der Teilchendurchmesser, die aus dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser berechnete Oberfläche und die spezifische Oberfläche, gemessen nach dem BET-Verfahren sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Anorganisches Oxid	A-2	A-3	A-4
Ammoniakalische Alkoholzusammensetzung	Methanol	Ethanol	Ethanol
Alkohol	425	425	400
Alkoholmenge (g)	75	75	100
Ammoniakmenge (g)			
Zugetropfte Menge an Ammoniakwasser (g)	560	560	640
Durchschnittlicher Teilchendurchmesser (μm)	0,38	0,91	1,89
Variationskoeffizient	0,08	0,05	0,03
Berechnete Oberfläche (m^2/g)	7,2	3,0	1,4
Spezifische Oberfläche (m^2/g)	7,0	3,1	1,1

Herstellungsbeispiel 5

Herstellung von sphärischen Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid-Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,5 μm

80 g Tetraethylsilicat (Handelsbezeichnung: Ethyl Silicate, Produkt der Fa. Colcoat Co., Ltd.) wurden in 400 g Isobutylalkohol (Produkt der Fa. Tonen Sekiyu Kagaku K.K.) eingemischt, wonach sich die Zugabe von 5 g einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 0,05% Schwefelsäure anschloß. Das Gemisch wurde zur Durchführung der Hydrolyse etwa 1 Stunde bei 40° C hydrolysiert. Sodann wurde die Lösung unter Rühren mit einer Lösung

aus 200 g Isobutylalkohol, in dem 35 g Tetrabutylzirconat (Produkt der Fa. Nippon Soda Co., Ltd.) gelöst waren, und einer Methanol-Lösung von Natriummethylat (mit einer Konzentration von 28 Gew.-%) versetzt. Man erhielt ein Lösungsgemisch mit einem Gehalt an Tetraethylsilicat und Tetrabutylzirconat. Sodann wurde das Tetraethylsilicat in einer Menge von 4 g unter Rühren zu einer ammoniakalischen Alkohollösung aus 1000 g Isobutylalkohol und 250 g 25% Ammoniakwasser in einem 3 Liter fassenden Glasbehälter, der mit einem Rührer ausgerüstet war, gegeben. Nach 30-minütigem Rühren wurde das vorerwähnte Lösungsgemisch aus Tetraethylsilicat und Tetrabutylzirconat innerhalb von etwa 6 Stunden zugegeben. Während der Umsetzung wurde die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 40°C gehalten. Nach der Umsetzung wurde das Lösungsmittel aus der weißen trüben Lösung im Gefäß abdestilliert, wonach sich ein Trocknungs- und Brennvorgang bei 950°C für 1 Stunde anschloß. Man erhielt Siliciumdioxid-Zirconiumoxid-Teilchen (A-5). Die Siliciumdioxid-Zirconiumoxid-Teilchen wiesen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,52 µm, eine echte sphärische Form und einen Variationskoeffizienten der Teilchendurchmesser von 0,13 auf. Die aus dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser abgeleitete Oberfläche von 4,8 m²/g stand in guter Übereinstimmung mit der gemäß dem BET-Verfahren gemessenen spezifischen Oberfläche von 4,8 m²/g. In den Teilchen wurden keine Mikroporen festgestellt.

Herstellungsbeispiel 6

Herstellung von sphärischen Siliciumdioxid-Zirconiumoxid-Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,2 µm

80 g Tetraethylsilicat (Handelsbezeichnung: Ethyl Silicate, Produkt der Fa. Colcoat Co., Ltd.) wurden in 400 g Isobutylalkohol (Produkt der Fa. Tonen Sekiyu Kagaku K.K. eingemischt, wonach sich die Zugabe von 5 g einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 0,05% Schwefelsäure anschloß. Das Gemisch wurde zur Durchführung der Hydrolyse etwa 1 Stunde bei 40°C gerührt. In diese Lösung wurde sodann unter Rühren eine Lösung aus 200 g Isobutylalkohol, in dem 35 g Tetrabutylzirconat (Produkt der Fa. Nippon Soda Co., Ltd.) gelöst waren, und aus einer Lösung aus Natriummethylat in Methanol (mit einer Konzentration von 28 Gew.-%) eingemischt. Man erhielt ein Lösungsgemisch aus Tetraethylsilicat und Tetrabutylzirconat. Sodann wurde das Tetraethylsilicat in einer Menge von 4 g unter Rühren zu einer ammoniakalischen Lösung aus 1000 g Methanol und 250 g 25% Ammoniakwasser in einem 3 Liter fassenden Glasbehälter, der mit einem Rührer ausgerüstet war, gegeben. Nach 30-minütigem Rühren wurde tropfenweise das vorerwähnte Lösungsgemisch aus Tetraethylsilicat und Tetrabutylzirconat innerhalb von etwa 6 Stunden zugegeben. Während der Umsetzung wurde die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 40°C gehalten. Nach der Umsetzung wurde das Lösungsmittel von der weißen trüben Lösung im Gefäß abdestilliert, wonach sich ein Trocknungs- und Brennvorgang bei 950°C für 1 Stunde anschloß. Man erhielt siliciumdioxid-Zirconiumoxid-Teilchen (A-6). Die Siliciumdioxid-Zirconiumoxid-Teilchen wiesen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,18 µm, eine echte sphärische Form und einen Variationskoeffizienten der Teilchendurchmesser von 0,17 auf. Die aus dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser ermittelte Oberfläche von 13,9 m²/g stand in guter Übereinstimmung mit der gemäß dem BET-Verfahren bestimmten spezifischen Oberfläche von 14,8 m²/g. In den Teilchen wurden keine Mikroporen festgestellt.

Herstellungsbeispiel 7

Herstellung von sphärischen Siliciumdioxid-Titanoxid-Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,25 µm

80 g Tetraethylsilicat (Handelsbezeichnung: Ethyl Silicate, Produkt der Fa. Colcoat Co., Ltd.) wurden in 200 g Methanol eingemischt, wonach sich die Zugabe von 2,5 g einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 0,04% Salzsäure anschloß. Das Gemisch wurde zur Durchführung der Hydrolyse etwa 1 Stunde bei 30°C gerührt. Diese Lösung wurde sodann unter Rühren mit einer Lösung aus 100 g Isobutylalkohol, in dem 10 g Tetrabutyltitanat (Produkt der Fa. Nippon Soda Co., Ltd.) gelöst waren, und 5 g einer Lösung von Natriummethylat in Methanol (mit einer Konzentration von 30 Gew.-%) vermischt. Man erhielt ein Lösungsgemisch (A) aus Tetraethylsilicat und Tetrabutyltitanat. Sodann wurden 5,0 g Bariumbisopentoxid und 80 g Tetraethylsilicat in 700 g Methanol gelöst. Die Lösung wurde 30 Minuten bei 90°C in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erwärmt. Sodann wurde die Temperatur auf Raumtemperatur gesenkt. Man erhielt das Lösungsgemisch (B). Das Lösungsgemisch (A) und das Lösungsgemisch (B) wurden unter Bildung des Lösungsgemisches (C) vermischt. Sodann wurde das Lösungsgemisch (C) tropfenweise unter Rühren zu einer ammoniakalischen Lösung aus 300 g Methanol und 750 g 25% Ammoniakwasser in einen 10 Liter fassenden Glasbehälter, der mit einem Rührer ausgerüstet war, gegeben. Während der Umsetzung wurde die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 40°C gehalten. Nach der Umsetzung wurde das Lösungsmittel von der weißen trüben Lösung im Gefäß abdestilliert, wonach sich ein Trocknungs- und Brennvorgang bei 950°C für 1 Stunde anschloß. Man erhielt Siliciumdioxid-Titanoxid-Bariumoxid-Teilchen (A-7). Die Siliciumdioxid-Titanoxid-Bariumoxid-Teilchen wiesen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,25 µm, und eine echte sphärische Form auf. Die aus dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser ermittelte Oberfläche von 10,4 m²/g stand in guter Übereinstimmung mit der gemäß dem BET-Verfahren gemessenen spezifischen Oberfläche von 10,9 m²/g. In den Teilchen wurden keine Mikroporen festgestellt.

Herstellungsbeispiel 8

Herstellung von sphärischen Siliciumdioxid-Titanoxid-Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von

0,08 µm

170 g Tetraethylsilicat (Handelsbezeichnung: Ethyl Silicate, Produkt der Fa. Colcoat Co., Ltd.) wurden in 400 g Methanol eingemischt, wonach sich die Zugabe von 5 g einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 0,04% Salzsäure anschloß. Das Gemisch wurde zur Durchführung der Hydrolyse etwa 1 Stunde bei 30°C gerührt. In diese Lösung wurde sodann unter Rühren eine Lösung aus 200 g Isobutylalkohol, in dem 20 g Tetrabutyltitanat (Produkt der Fa. Nippon Soda Co., Ltd.) gelöst waren, und 10 g einer Lösung von Natriummethylat in Methanol (mit einer Konzentration von 28 Gew.-%) eingemischt. Man erhielt ein Lösungsgemisch aus Tetraethylsilicat und Tetrabutyltitanat. Sodann wurden 2 g Tetraethylsilicat unter Rühren in eine ammoniakalische Alkohollösung aus 1000 g Methanol und 250 g 25% Ammoniakwasser in einen 3 Liter fassenden Glasbehälter, der mit einem Rührer ausgerüstet war, gegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten gerührt, wonach sich die tropfenweise Zugabe des Lösungsgemisches aus Tetraethylsilicat und Tetrabutyltitanat innerhalb von etwa 5 Stunden anschloß. Während der Umsetzung wurde die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 40°C gehalten. Nach der Umsetzung wurde das Lösungsmittel aus der weißen trüben Lösung im Gefäß abdestilliert, wonach sich ein Trocknungs- und Brennvorgang bei 950°C für 1 Stunde anschloß. Man erhielt Siliciumdioxid-Titanoxid-Teilchen (B-1). Die Siliciumdioxid-Titanoxid-Teilchen wiesen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,077 µm und eine echte sphärische Form auf. Die aus dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser ermittelte Oberfläche von 33,9 m²/g stand in guter Übereinstimmung mit der gemäß dem BET-Verfahren gemessenen spezifischen Oberfläche von 32,5 m²/g. In den Teilchen wurden keine Mikroporen festgestellt.

Herstellungsbeispiel 9

Herstellung von sphärischen Siliciumdioxid-Zirconiumoxid-Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,06 µm

Siliciumdioxid-Zirconiumoxid-Teilchen (B-2) wurden auf die gleiche Weise wie in Herstellungsbeispiel 6 erhalten, wobei jedoch die ammoniakalische Lösung aus 1000 g Methanol und 200 g 25% Ammoniak im 3 Liter fassenden Glasbehälter, der mit einem Rührer ausgerüstet war, nicht mit Tetraethylsilicat versetzt wurde. Statt dessen erfolgte die tropfenweise Zugabe eines Lösungsgemisches aus Tetraethylsilicat und Tetrabutylzirconat innerhalb eines Zeitraums von etwa 3 Stunden. Die Siliciumdioxid-Zirconiumoxid-Teilchen wiesen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,058 µm und eine echte kugelförmige Form auf. Die aus dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser ermittelte Oberfläche von 43,1 m²/g stand in guter Übereinstimmung mit der gemäß dem BET-Verfahren gemessenen spezifischen Oberfläche von 47,4 m²/g. In den Teilchen wurden keine Mikroporen festgestellt.

Nachstehend sind anorganische Oxide und die entsprechenden Abkürzungen angegeben, die zusätzlich zu den in den vorerwähnten Herstellungsbeispielen erhaltenen Produkten eingesetzt wurden:

B-3: Feines pulverförmiges Siliciumdioxid, REOLOSIL QS102, Produkt der Fa. Tokuyama Co., spezifische Oberfläche:

200 m²/g (durchschnittlicher Teilchendurchmesser: nicht größer als 0,02 µm).

Feine Magnesiumoxidteilchen: UC-999, Produkt der Fa. Ube Chemical Industries Co., Ltd., durchschnittlicher Teilchendurchmesser:

0,028 µm.

Feine Aluminiumoxidteilchen: Hochreines Aluminiumoxid XA-10, Produkt der Fa. Nikkeikako Co., spezifische Oberfläche:

105 m²/g (durchschnittlicher Teilchendurchmesser: nicht mehr als 0,04 µm).

Beispiel 1

80 g sphärische Siliciumdioxidteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,6 µm und 20 g sphärische Siliciumdioxid-Titanoxid-Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,08 µm wurden in 400 g reines Wasser als Lösungsmittel gegeben und unter Verwendung eines Emulgier/Dispergier-"Nanomizer", der unter Schockeinwirkung einen extrem hohen Druck von 60 MPa erzeugte, dispergiert. Nach Oberflächenbehandlung mit γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Trocknung erhielt man eine anorganische Zusammensetzung. Bei Messung der Verteilung der Porendurchmesser der anorganischen Zusammensetzung wurde festgestellt, daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter 0,08 µm 0,1 cm³ pro g der anorganischen Zusammensetzung betrug und daß das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern in einem Bereich von 0,008 bis 0,064 µm 0,03 cm³ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung betrug. Gleichzeitig wurden die Eigenschaften des Pulvers durch Trockenantrieb (dry tapping) gemessen. Es wurde festgestellt, daß der Fließindex a 0,35, der Adhäsionskraftindex 1/b 9,5 und die endgültige Anstich-Schüttdichte 1,33 g/cm³ betragen.

Das oberflächenbehandelte Produkt wurde allmählich mit dem Matrix-Monomeren bis-GMA/3G (Gewichtsverhältnis 60/40), bei dem es sich um ein radikalisch polymerisierbares Monomeres, in dem Campherchinon und Ethyldimethylaminobenzoessäureester als Polymerisationsinitiator und ein Reduktionsmittel jeweils in Mengen von 0,5% gelöst waren, versetzt, bis ein pastenartiger Zustand erreicht war. Man erhielt ein Composite-Material. Der Anteil des anorganischen Füllstoffs (Gew.-%) zu diesem Zeitpunkt wird als anorganisches Füllungsverhältnis angesehen. Das anorganische Füllungsverhältnis betrug 85,5 Gew.-%. Die Paste wurde sodann durch Bestrahlung mit Licht polymerisiert und gehärtet. Ihre Eigenschaften wurden bewertet. Die Druckfestigkeit betrug

525 MPa, die Dreipunkt-Biegefestigkeit 222 MPa, die Abriebtiefe 8,4 µm, die Oberflächenrauigkeit 0,49 µm und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten 1,5 µm.

Beispiele 2 bis 13

Anorganische Zusammensetzungen wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten, wobei aber die Zusammensetzungen der zu vermischenden anorganischen Oxide gemäß den Angaben in Tabelle 2 verändert wurden. Aus den Meßergebnissen für die Verteilung der Porendurchmesser auf der Grundlage von Quecksilber-Porosimetrie wurden die Volumina für die Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter 0,08 µm und die Volumina von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern im Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B), die mit B-1 und B-2 bezeichnet wurden, gemäß den Angaben in Tabelle 2 ermittelt. In Tabelle 2 sind ferner der Fließindex, der Adhäsionskraftindex und die endgültige Anstich-Schüttdichte, bei denen es sich um Eigenschaften von trockenen Pulvern beim Anstechen handelt, angegeben.

Beim Meßbeispiel von Fig. 1, das in der vorliegenden Beschreibung ausführlich erläutert ist, handelt es sich um die anorganische Zusammensetzung (C) von Beispiel 11.

Fig. 2 und 3 sind SEM-Aufnahmen von anorganischen Zusammensetzungen von Beispiel 8. Fig. 4 und 5 sind SEM-Aufnahmen von anorganischen Zusammensetzungen von Beispiel 12. In allen diesen photographischen Aufnahmen läßt sich feststellen, daß die Teilchen gut dispergiert waren und hohe Schüttdichten aufwiesen.

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden ferner die anorganischen Füllstoffe und das radikalisch polymerisierbare Monomere zur Herstellung von Pasten vermischt. Die Pasten wurden sodann unter Bestrahlung mit Licht polymerisiert und gehärtet. Ihre Eigenschaften wurden bewertet. In Tabelle 3 sind der Anteil an anorganischem Füllstoff, die Druckfestigkeit, die Dreipunkt-Biegefestigkeit, die Abriebtiefe, die Oberflächenrauigkeit und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten angegeben.

Tabelle 3

Beispiel	Anteil des anorganischen Füllstoffs (Gew.-%)	Druckfestigkeit (MPa)	Dreipunkt-Biegefestigkeit (MPa)	Abriebtiefe (μm)	Oberflächenrauhigkeit (μm)	Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten (μm)
2	83,8	495	176	9,1	0,48	1,8
3	84,0	516	188	7,5	0,44	1,8
4	80,3	470	160	6,5	0,31	1,2
5	81,7	458	144	6,8	0,29	1,4
6	82,1	539	230	11,2	0,70	3,2
7	84,5	511	191	5,1	0,48	2,6
8	86,0	520	202	4,6	0,48	1,7
9	84,3	505	197	4,8	0,47	1,5
10	83,2	504	183	5,3	0,41	1,7
11	84,0	467	195	4,9	0,42	1,6
12	81,9	450	125	5,5	0,26	1,1
13	80,4	445	130	6,1	0,09	0,4

Beispiel 14

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei aber das Matrix-Monomere in D-2.6E/3G (Gewichtsverhältnis 70/30) geändert wurde. Der Anteil des anorganischen Füllstoffs betrug 87,1 Gew.-%, die Druckfestigkeit 509 MPa, die Dreipunkt-Biegefestigkeit 200 MPa, die Abriebtiefe 7,7 μm , die Oberflächenrauhigkeit 0,46 μm und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten 1,4 μm .

Beispiel 15

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, wobei aber das Matrix-Monomere in Tetramethylolmethantrimethacrylat/3G (Gewichtsverhältnis 70/30) geändert wurde. Der Anteil des anorganischen Füllstoffs betrug 86,8 Gew.-%, die Druckfestigkeit 510 MPa, die Dreipunkt-Biegefestigkeit 185 MPa, die Abriebtiefe 4,1 μm , die Oberflächenrauhigkeit 0,41 μm und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten 1,4 μm .

Beispiel 16

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, wobei aber ein Homogenisator zum Mischen und Dispergieren der anorganischen Oxide verwendet wurde. Das Volumen der Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter $0,08\text{ }\mu\text{m}$ betrug $0,03\text{ cm}^3/\text{g}$ und das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von $0,008$ bis $0,064\text{ }\mu\text{m}$ betrug $0,04\text{ cm}^3/\text{g}$. Der Fließindex betrug $0,32$, der Adhäsionskraftindex $8,9$, die endgültige Anstich-Schüttdichte $1,30\text{ g/cm}^3$, der Anteil des anorganischen Füllstoffs $86,4\text{ Gew.-%}$, die Druckfestigkeit 485 MPa , die Dreipunkt-Biegefestigkeit 155 MPa , die Abriebtiefe $3,8\text{ }\mu\text{m}$, die Oberflächenrauigkeit $0,39\text{ }\mu\text{m}$ und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 17

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei aber die anorganischen Oxidteilchen A-5 in anorganische Oxidteilchen A-7 geändert wurden und die feinen anorganischen Oxidteilchen B-1 in feine Magnesiumoxidteilchen geändert wurden. Das Volumen der Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter $0,08\text{ }\mu\text{m}$ betrug $0,04\text{ cm}^3/\text{g}$, das Volumen von Mikroporen aufgrund von aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von $0,003$ bis $0,022\text{ }\mu\text{m}$ betrug $0,08\text{ cm}^3/\text{g}$, der Anteil des anorganischen Füllstoffs $81,6\text{ Gew.-%}$, die Druckfestigkeit 426 MPa , die Dreipunkt-Biegefestigkeit 149 MPa , die Abriebtiefe $5,5\text{ }\mu\text{m}$, die Oberflächenrauigkeit $0,20\text{ }\mu\text{m}$ und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten $0,4\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 18

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei aber der Druck zum Mischen und Dispergieren der Teilchen durch den "Nanomizer" auf 120 MPa geändert wurde. Ein Volumen der Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter $0,08\text{ }\mu\text{m}$ wurde nicht beobachtet. Das Volumen von Mikroporen aufgrund von aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von $0,008$ bis $0,064\text{ }\mu\text{m}$ betrug $0,02\text{ cm}^3/\text{g}$, der Anteil des anorganischen Füllstoffs $85,4\text{ Gew.-%}$, die Druckfestigkeit 530 MPa , die Dreipunkt-Biegefestigkeit 247 MPa , die Abriebtiefe $7,8\text{ }\mu\text{m}$, die Oberflächenrauigkeit $0,50\text{ }\mu\text{m}$ und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten $1,8\text{ }\mu\text{m}$. Es wurde ein Composite-Material mit weiter verbesserter mechanischer Festigkeit und hervorragender glatter Oberflächenbeschaffenheit erhalten.

Beispiel 19

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, wobei aber die feinen anorganischen Oxidteilchen B-1 in feine anorganische Oxidteilchen B-2 geändert wurden und der Druck zum Mischen und Dispergieren der Teilchen durch den "Nanomizer" auf 120 MPa geändert wurde. Das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter $0,08\text{ }\mu\text{m}$ betrug $0,01\text{ cm}^3/\text{g}$, das Volumen von Mikroporen aufgrund von aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von $0,006$ bis $0,048\text{ }\mu\text{m}$ betrug $0,02\text{ cm}^3/\text{g}$, der Anteil des anorganischen Füllstoffs $85,8\text{ Gew.-%}$, die Druckfestigkeit 535 MPa , die Dreipunkt-Biegefestigkeit 238 MPa , die Abriebtiefe $4,6\text{ }\mu\text{m}$, die Oberflächenrauigkeit $0,43\text{ }\mu\text{m}$ und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 20

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, wobei aber die feinen anorganischen Oxidteilchen B-1 in feine Aluminiumoxidteilchen geändert wurden und der Druck zum Mischen und Dispergieren der Teilchen durch den "Nanomizer" auf 120 MPa geändert wurde. Das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter $0,08\text{ }\mu\text{m}$ betrug $0,02\text{ cm}^3/\text{g}$, während ein Volumen von Mikroporen aufgrund von aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von $0,001$ bis $0,008\text{ }\mu\text{m}$ wegen der Meßgrenzen nicht festgestellt wurde. Der Anteil des anorganischen Füllstoffs betrug $83,6\text{ Gew.-%}$, die Druckfestigkeit 454 MPa , die Dreipunkt-Biegefestigkeit 138 MPa , die Abriebtiefe $5,0\text{ }\mu\text{m}$, die Oberflächenrauigkeit $0,45\text{ }\mu\text{m}$ und die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten $2,0\text{ }\mu\text{m}$.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Composite-Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten, wobei aber das anorganische Oxid A-4 anstelle des anorganischen Oxids A-1 verwendet wurde. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der erhaltenen anorganischen Zusammensetzung und in Tabelle 5 die Eigenschaften des Composite-Materials und von dessen gehärtetem Produkt aufgeführt. Obgleich eine hervorragende mechanische Festigkeit erzielt wurde, wurde eine glatte Oberfläche nicht erhalten. Ferner war auch die Abriebtiefe des Zahn-Antagonisten groß.

Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei aber das anorganische Oxid B-1 anstelle des anorganischen Oxids A-1 verwendet wurde und das anorganische Oxid B-2 anstelle des anorganischen Oxids B-1 eingesetzt wurde. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der erhaltenen anorganischen

Zusammensetzung und in Tabelle 5 die Eigenschaften des Composite-Materials und des daraus erhaltenen gehärteten Produkts aufgeführt. Es wurden glatte Oberflächen erhalten und der Abrieb des Zahn-Antagonisten war gering. Jedoch ergab sich eine niedrige mechanische Festigkeit.

Vergleichsbeispiel 3

5

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei aber das anorganische Oxid A-5 anstelle des anorganischen Oxids A-1 verwendet wurde und das anorganische Oxid A-6 anstelle des anorganischen Oxids B-1 eingesetzt wird. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der erhaltenen anorganischen Zusammensetzung und in Tabelle 5 die Eigenschaften des Composite-Materials und des daraus erhaltenen gehärteten Produkts aufgeführt. Die glatte Beschaffenheit der Oberfläche und die Abriebbeständigkeit des Zahn-Antagonisten waren gut, während sich eine geringe mechanische Festigkeit ergab.

10

Vergleichsbeispiel 4

15

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, wobei aber das Mischverhältnis von anorganischem Oxid A-5 und anorganischem Oxid B-1 auf 50 : 50 geändert wurde. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der erhaltenen anorganischen Zusammensetzung und in Tabelle 5 die Eigenschaften des Composite-Materials und des daraus erhaltenen gehärteten Produkts aufgeführt. Die glatte Beschaffenheit der Oberfläche und die Abriebbeständigkeit des Zahn-Antagonisten waren gut, während die mechanische Festigkeit gering war.

20

Vergleichsbeispiel 5

Das Verfahren, wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, wobei aber das Mischen und Dispergieren der anorganischen Oxidteilchen unter Verwendung einer Kugelmühle mit einem Fassungsvermögen von 2 Litern für 1 Stunde durchgeführt wurde. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der erhaltenen anorganischen Zusammensetzung aufgeführt. Fig. 6 ist eine durch SEM erhaltene photographische Aufnahme. Die Volumina von Mikroporen aufgrund von aggregierten Teilchen waren groß. Durch SEM wurden große Hohlräume in der Aggregation von Teilchen und unter den Teilchen beobachtet. In Tabelle 5 sind die Eigenschaften der Composite-Zusammensetzung und die des daraus erhaltenen gehärteten Produkts aufgeführt. Die mechanische Festigkeit war gering. Insbesondere ergab sich eine schlechte Dreipunkt-Biegefestigkeit.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

Vergl.- beispiel	Anorganische Zusammensetzung (Gew.-%)		Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen (cm ³ /g)		Fließ- index a	Adhäsions- kraft- index 1/b	Endgültige Anastich-Dichte (g/cm ³)	
	A-4	A-5 A-6	B-1 B-3	A	B			
1	80		20	0,01	0,22	0,31	8,2	1,51
2			80 20	0,07	0,30	0,38	12	0,83
3		80 20		0,03	0,03	0,34	9,1	1,16
4		50	50	0,11	0,19	0,36	9,8	1,04
5		80	20	0,2	0,31	0,39	19	0,79

Die Volumina A und B von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen entsprechen folgender Definition:

A: Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern von nicht unter 0,08 μm

B: Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern im Bereich des

0,1- bis 0,8-fachen der Größe des durchschnittlichen Porendurchmessers von feinen anorganischen Oxidteilchen

(B) mit den Bezeichnungen B-1 und B-2.

Tabelle 5

Vergl.- beispiel	Anteil des anorganischen Füllstoffs (Gew.-%)	Druck- festig- keit (MPa)	Dreipunkt- Biege- festigkeit (MPa)	Abrieb- tiefe (μm)	Oberflächen- rauigkeit (μm)	Abriebtiefe des Zahn- Antagonisten (μm)
1	88,5	530	234	2,1	1,30	11,0
2	77,2	395	76	6,5	0,06	0,3
3	78,7	470	48	7,7	0,44	1,6
4	79,0	438	88	5,6	0,42	1,3
5	83,7	415	58	7,2	0,48	1,6

Vergleichsbeispiel 6

Das Verfahren wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt, wobei aber ein Mischoxid (Glaspulver 8235 der Schott-Glaswerke) von unbestimmter Form mit einem Teilchendurchmesser von $0,79 \mu\text{m}$ anstelle des anorganischen Oxids A-5 verwendet wurde. Die erhaltene anorganische Zusammensetzung wies ein Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit einem Durchmesser von nicht unter $0,08 \mu\text{m}$ von $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Das Composite-Material wies einen Anteil des anorganischen Füllstoffs von 73,5 Gew.-% auf, und das daraus erhaltene gehärtete Produkt besaß eine beeinträchtigte mechanische Festigkeit mit einer Druckfestigkeit von 310 MPa und einer Dreipunkt-Biegefestigkeit von 48 MPa.

Patentansprüche

1. Anorganische Zusammensetzung (C), enthaltend (A) 60 bis 99 Gew.-% sphärische anorganische Oxidteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von mehr als $0,1 \mu\text{m}$, aber nicht mehr als $1 \mu\text{m}$ und (B) 40 bis 1 Gew.-% feine anorganische Oxidteilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als $0,1 \mu\text{m}$, wobei das Volumen von Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern nicht unter $0,08 \mu\text{m}$ nicht mehr als $0,1 \text{ cm}^3$ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt.
2. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das Volumen von

Mikroporen aufgrund von stark aggregierten Teilchen mit Porendurchmessern in einem Bereich des 0,1- bis 0,8fachen der Größe des durchschnittlichen Teilchendurchmessers der feinen anorganischen Oxidteilchen (B) nicht mehr als 0,1 cm³ pro Gramm der anorganischen Zusammensetzung (C) beträgt.

3. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sphärischen anorganischen Oxidteilchen eine siliciumhaltige Verbindung oder eine aluminiumhaltige Verbindung umfassen.

4. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die siliciumhaltige Verbindung amorphes Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid-Bariumoxid oder Quarz umfaßt.

5. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aluminiumhaltige Verbindung Aluminiumoxid umfaßt.

6. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sphärischen anorganischen Oxidteilchen (A) eine Verteilung des Teilchendurchmessers mit einem durch die nachstehende Formel definierten Variationskoeffizienten aufweisen:

$$\text{Variationskoeffizient} = \frac{\sigma_{s-1}}{\bar{Y}}$$

wobei

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (\text{Zahlenmittel des Durchmessers})$$

$$\sigma_{s-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{Y})^2}{n-1}}$$

worin n die Anzahl der beobachteten Teilchen bedeutet und X_i den Durchmesser des i-Teilchens bedeutet, der nicht mehr als 0,3 beträgt.

7. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feinen anorganischen Oxidteilchen (B) ein Oxid eines Elements der Gruppe 3 oder der Gruppe 4 des Periodensystems umfassen.

8. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feinen anorganischen Oxidteilchen (B) pyrogenes Siliciumdioxid, pyrogenes Aluminiumoxid, pyrogenes Zirkoniumoxid, pyrogenes Titanoxid, amorphes Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid, Siliciumdioxid-Titanoxid-Bariumoxid, Quarz oder Aluminiumoxid umfassen.

9. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 70 bis 90 Gew.-% sphärische anorganische Oxidteilchen (A) und 30 bis 10 Gew.-% feine anorganische Oxidteilchen (B) enthält.

10. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen eine Dispersionsstruktur gemäß der elektronenmikrophotographischen Aufnahme von Fig. 3 aufweist.

11. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der anorganischen Zusammensetzung mit einem Silan-Kupplungsmittel behandelt sind.

12. Anorganische Zusammensetzung (C) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der anorganischen Zusammensetzung mit einem Silan-Kupplungsmittel behandelt sind.

13. Füllstoff, enthaltend die anorganische Zusammensetzung nach Anspruch 1.

14. Füllstoff zur Verwendung als restauratives dentales Material, enthaltend die anorganische Zusammensetzung nach Anspruch 1.

15. Composite-Material für dentale Zwecke, enthaltend 50 bis 95 Gew.-% der anorganischen Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder diese anorganische Zusammensetzung, die mit einem Silan-Kupplungsmittel behandelt worden ist, 50 bis 5 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Monomeren und eine katalytische Menge eines radikalischen Polymerisationskatalysators.

16. Composite-Material für dentale Zwecke, enthaltend 50 bis 95 Gew.-% der anorganischen Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder diese anorganische Zusammensetzung, die mit einem Silan-Kupplungsmittel behandelt worden ist, 50 bis 5 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Monomeren und eine katalytische Menge eines radikalischen Polymerisationskatalysators.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

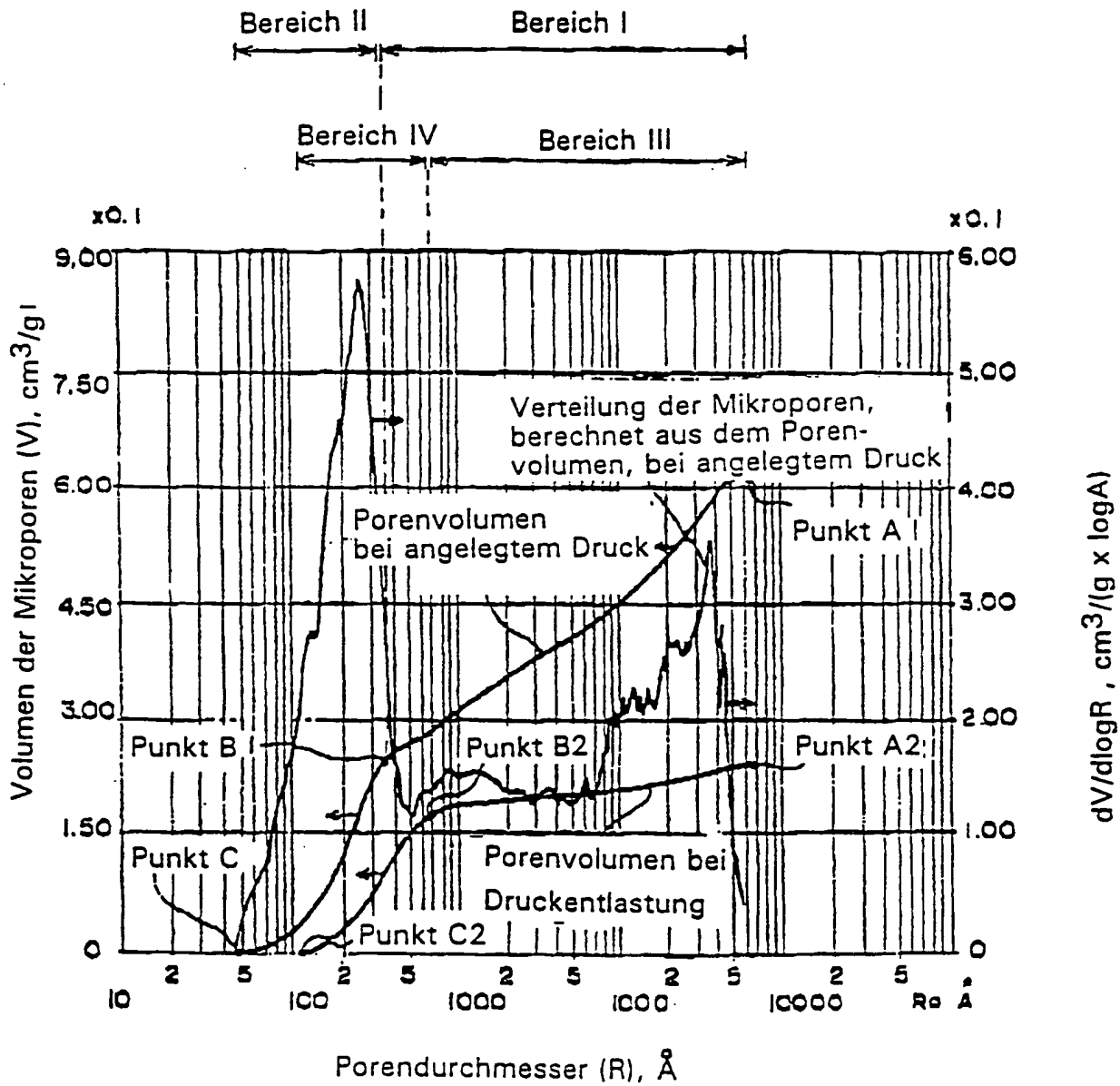
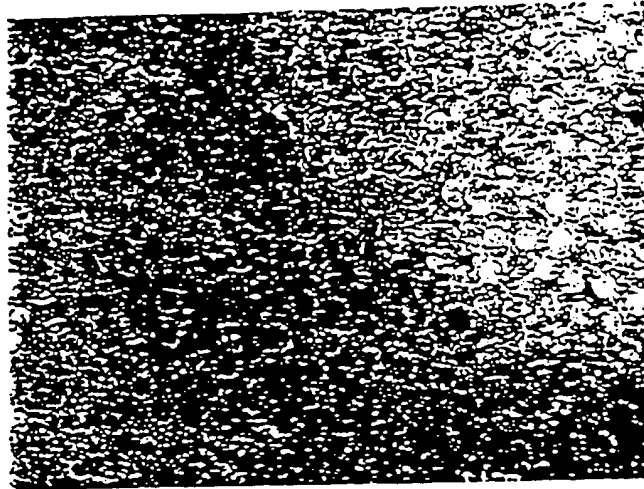
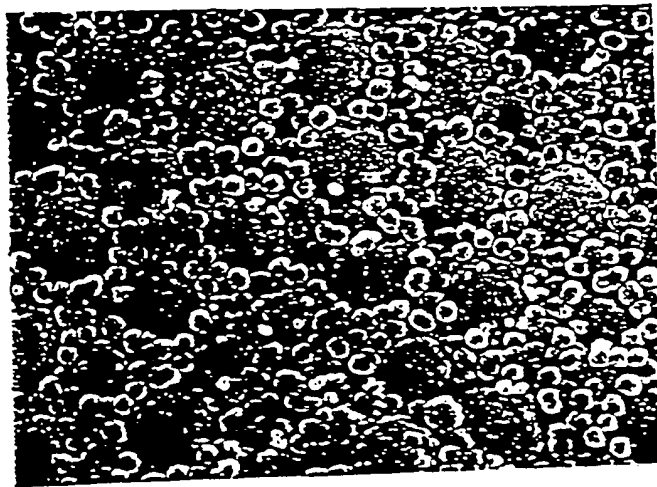


Fig. 2



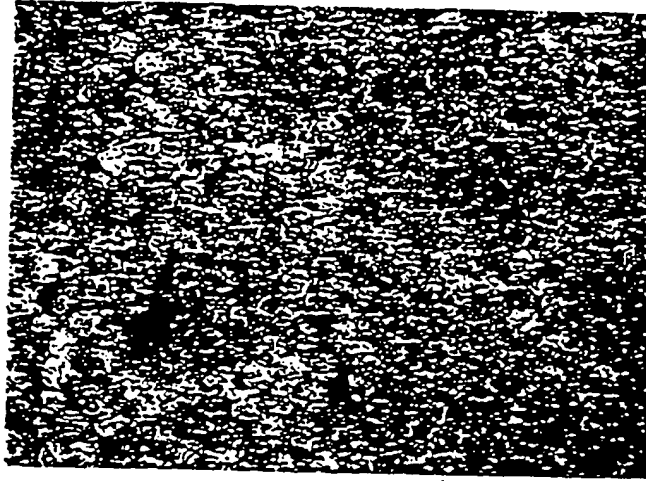
— 1 μ m

Fig. 3



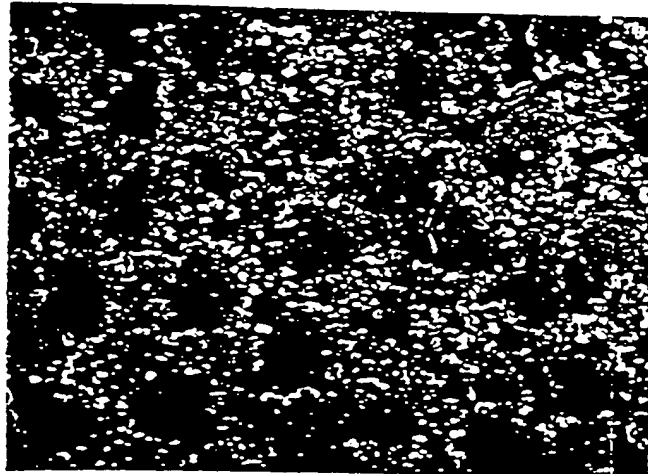
— 1 μ m

Fig. 4



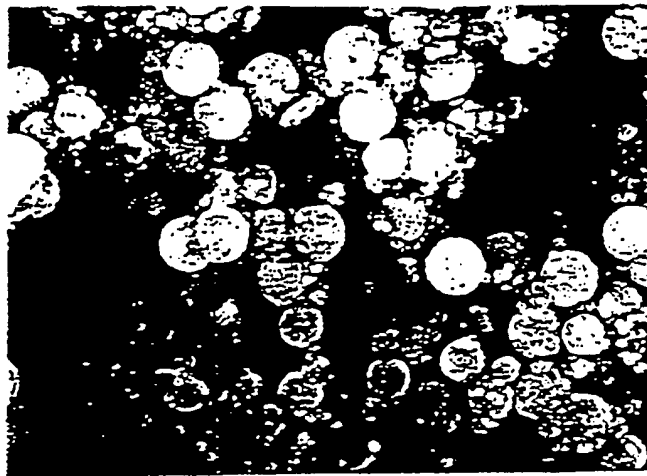
— 1 μm.

Fig. 5



— 1 μm

Fig. 6



— 1 μ m